

Mass Spectroscopic Studies of Oxygencontaining Compounds (含酸素系化合物の質量分析)

著者	板垣 又丕
号	134
発行年	1967
URL	http://hdl.handle.net/10097/23263

論文 内 容 要 旨

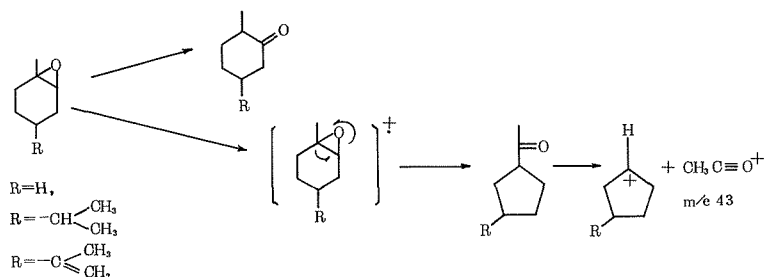
第 1 章 緒 論

質量分析法は有機化学の分野では非常に限られたものにしか利用されていなかったが、分析機器の改良進歩にともなつて有機化合物の構造解析にも利用されるようになって来ている。しかしながら普通の化学反応に比して非常に複雑な開裂および転位反応がみられるため、有力な解析手法としての質量分析法を確立するためにはこれらの反応についてなお一層の研究が必要である。含酸素化合物は酸素原子を中心にして興味ある開裂を示すことからこれらの化合物について開裂機構および転位機構を検討した。

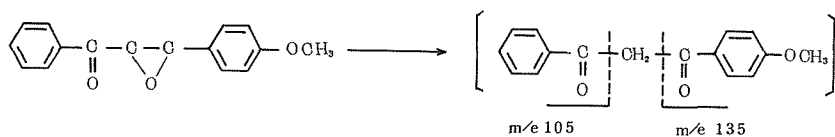
第 2 章

エポキシ環、水酸基、アセチル基等含酸素官能基の転位機構について検討を加えた。

§-1. アルキルエポキシサイトのマススペクトルにおいては開裂に先立つてメチルシクロヘキサノンおよびアセチルシクロペンタンへの転位がみられた。



§-2. α , β -エポキシケトンにおいては光化学反応でみられるような β -ジケトン体への転位がみられこのものがさらに開裂をおこなつて種々のイオンをあたえる。



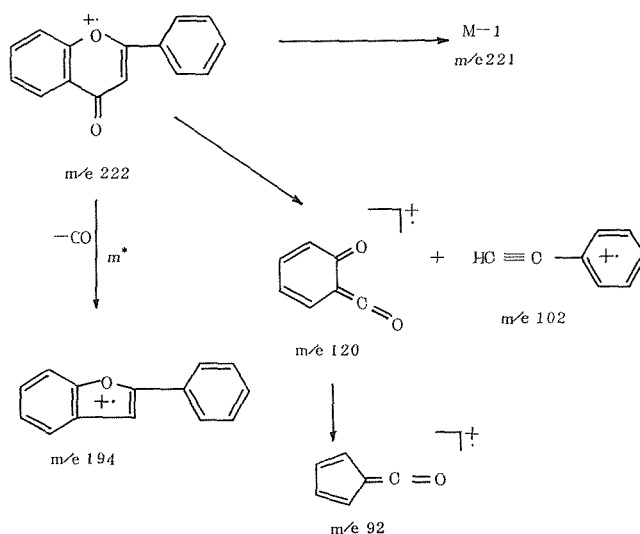
§-3. シクロヘキサノン-1, 2-ジオール, 4-オキシメントール, 1-オキシカルボメントール, *p*-メンタン-3, 8-ジオール等のマスペクトルより α -グリコール類の特異的開裂を見出し, 水酸基の二級, 三級の違いも区別しうることがわかった。またそれぞれの立体異性体の $(M-H_2O)^+/M^+$ の比較より立体的影響も合わせて検討した。

§-4. 立体的な影響, 二重結合の位置の二つの要因によつてアセチル基からは酢酸およびセテンがそれぞれ放出される。この開裂機構の相違を検討するために各種アセテートを合成し, いかなる場合にケテン, いかなる場合に酢酸の脱離を起こすかを検討し, この結果がタキシニンおよびコーカロール誘導体のマスペクトルの研究に応用された。

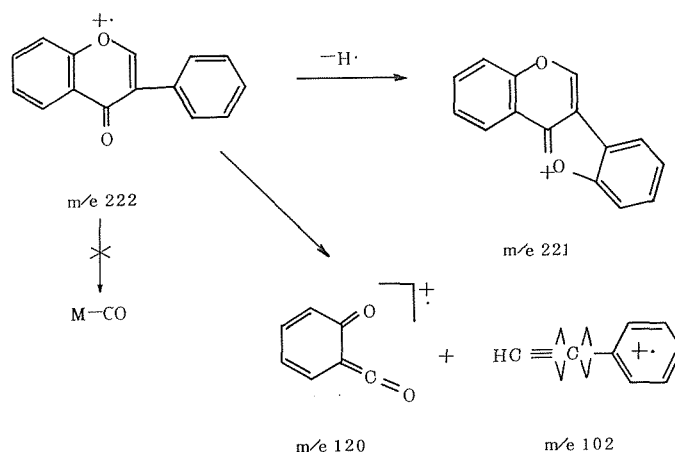
第3章

含酸素官能基の開裂機構を検討することにより部分構造に対するマスペクトル解析が可能であることがわかるが, これと平行して基本骨格自体も置換基に影響されない開裂が存在する筈で, そのパターンを検討することにより未知物質でもそれがいかなる系列に属する化合物であるかが推定出来る。

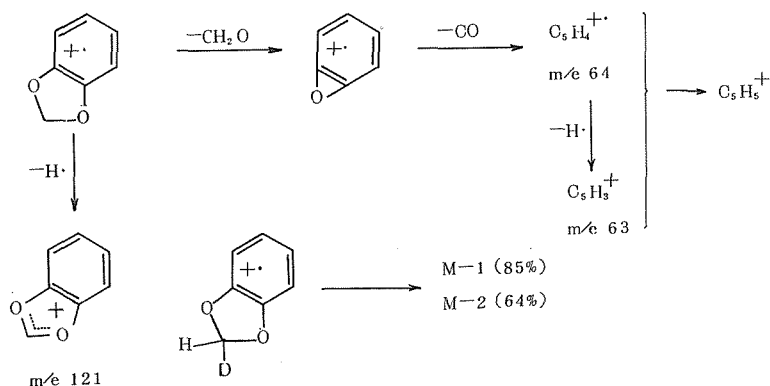
§-1. カルコン, フラボン, イソフラボンのマスペクトルからそれぞれの基本的開裂が明らかにされた。フラボンにおいては以下に示す開裂様式が置換基の違い, 位置の違いにかかわらず見られ, 単にその強度が異なるのみである。逆にいえばその強度の差から置換基の位置をも推定しうることになる。



一方イソフラボンにおいては $(M-1)$ イオンが非常に強くベースピークとして観測され, α -酸化炭素の脱離がみられないことから, $(M-1)$ イオンは次ぎの構造をとっているものであろう。



§-2. メチレンジオキシベンゼンの開裂も以下に示すごとくである。

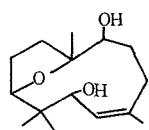


これにアルデヒド, アルコール, カルボキシル, メチル基, ハロゲン等置換基が入ってもそれらが優先して開裂が進み, 置換基が失われた後最後にメチレンジオキシの部分が開裂を起こしてゆく。

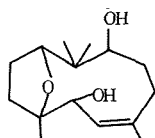
§-3. 金属アセチルアセトネートのマススペクトルは中心金属の違いによつて非常に異なつた様子を示し, その状態によつて三つのグループに大別しうる。分子イオンを与えそこから開裂が進むものを (A) グループとし $Al(acac)_3$, $Be(acac)_2$, $Co(acac)_2$, $VO(acac)_2$, $Pt(acac)_2$ がこれに入る。分子イオンより配位子一個を失つたものを最高質量部に示すものを (B) グループとしこれに入るものは $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Co(acac)_3$, である。(C) グループは m/e 100 以上にピークを全く与えず, 単にアセチルアセトンのスペクトルののみを与えるものであり, $Ni(acac)_2$, $MnO_2(acac)_2$, $Pd(acac)_2$, $Pd(acac-Br)_2$, $Cu(acac)_2$, $Cu(acac-NO_2)_2$ などがこれに入る。

第 4 章

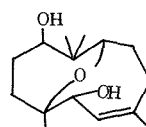
第二章および第三章で明らかにされた開裂ならびに転位機構をもとにして複雑な有機天然物に応用した。コーカロールジアセテートの加水分解生成物イソコーカロールの構造は化学的および物理化学的な実験により5つの可能な構造式 (A~E) が提出されていたが、マスマスペクトルよりその構造が (A) 式であることを決定し、コーカロールジアセテート (F) の構造も合わせて決定した。



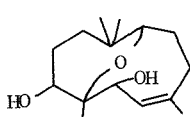
A)



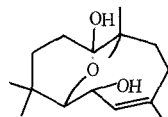
B)



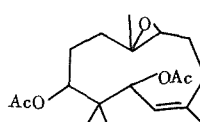
C)



D)



E)



F)

論文審査結果の要旨

板垣又丕提出の上記論文は第四章にわけられ、第一章は質量分析法が有機化学の分野において急速に重要な手段となって来ており、微量にしか得られない複雑な有機天然物の構造決定にも用いられるようになって来ていること。しかし一般の化学反応と比較して非常に複雑な開裂および転位反応がおこり、質量分析法が有力な手法としての地位を確立する為には、この点に関し基本的な研究がなお一層必要であることを指摘し、含酸素系化合物を中心にして、この基本的問題の研究が必要であることを論じている。第二章は四節に分けられ含酸素官能基、アルキルエポキシサイド、 α 、 β -エポキシケトン、シクロアルカンジオールおよびアセトキシ基を有する化合物のマススペクトルを測定し、スペクトルを詳細に検討することによって各々の官能基に特有の開裂および転位反応を見出した。

第三章は安定な化合物においては置換基に影響されない開裂が存在し、そのパターンを検討することによって未知物質を測定しても、その物質がいかなる系列に入るかを確定出来るものと考え、フラボン、イソフラボン、カルコン、メチレンジオキシベンゼン、更には金属アセチルアセトネートのマススペクトルから置換基に影響されない骨格自体の開裂を見出し、質量分析法がこれら骨格を有するものに非常に有効であることを証明した。なおこの場合に臭素、塩素における同位体の自然存在比が多い場合にシフト法が非常に有効であることも確認している。

第四章においては前の第二章における官能基の開裂、第三章における骨格の開裂と二つの異った視野からの取扱いを総合して複雑な天然物への応用を試みた。オヤブシラミより得られるコーカロールジアセテートとその加水分解生成物イソコーカロールについて、化学的・物理化学的に推定されていたいくつかの可能な構造式のうちそれぞれ一つをマススペクトルから正しいものであると結論できた。

上記各章に述べられた結果は、質量分析法によって、官能基の詳細な検討、骨格自体の開裂機構の検討によって得られたものが複雑な有機天然物への応用に非常に重要であることを示し、当初の目的を達した。よって板垣又丕提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。